

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-230906

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
41/02	G		H 0 1 F 1/ 04	H

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-19653

(22) 出願日 平成6年(1994)2月16日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 辻 晃一郎

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社
内

(72) 発明者 深沢 美紀

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社
内

(72) 発明者 白須 賢治

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社
内

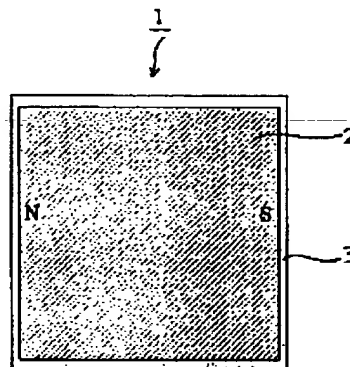
(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外8名)

(54) 【発明の名称】 永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石およびこの永久磁石を効率的かつ低コストに製造する方法を提供する。

【構成】 Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したことを特徴とする永久磁石。この永久磁石を得るに際しては、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種との混合物に、酸性水を加えて攪拌し、加水分解および重縮合せしめて形成したゾル中に、Nd-Fe-B系合金磁石を浸漬して引き上げた後、熱硬化処理することにより、前記合金磁石の表面に有機変性シリカ系被膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したことを特徴とする永久磁石。

【請求項2】 有機変性シリカ系被膜の膜厚が、0.1～500μmであることを特徴とする請求項1に記載の永久磁石。

【請求項3】 有機変性シリカ系被膜が、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種とから形成された硬化被膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の永久磁石。

【請求項4】 有機変性シリカ系被膜が、シリカ系前駆物質成分30～70モル%と、有機系前駆物質成分30～70モル%とからなることを特徴とする請求項1、2または3に記載の永久磁石。

【請求項5】 有機変性シリカ系被膜が、シリカ-メタクリレート系硬化被膜からなることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の永久磁石。

【請求項6】 シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種との混合物に、酸性水を加えて攪拌し、加水分解および重縮合せしめて形成したゲル中に、Nd-Fe-B系合金磁石を浸漬して引き上げた後、熱硬化処理することにより、前記Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項7】 ゲルの濃度および/またはNd-Fe-B系合金磁石の引き上げ速度を制御することにより、形成される有機変性シリカ系被膜の膜厚を0.1～500μmの範囲に調節することを特徴とする請求項6に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項8】 ゲルを、シリカ系前駆物質成分30～70モル%と、有機系前駆物質成分30～70モル%との混合物を用いて形成することを特徴とする請求項6または7に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項9】 ゲルを、シリカ系前駆物質成分と、有機メタクリレート系前駆物質との混合物から形成することを特徴とする請求項6、7または8に記載の永久磁石。

【請求項10】 Nd-Fe-B系合金磁石の表面に形成したゲル被膜の熱硬化処理に先立ち、赤外線照射または真空加熱により、前記ゲル被膜から水分を除去することを特徴とする請求項6、7、8または9に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項11】 ゲルが、シリカ系前駆物質成分および有機系前駆物質成分の混合物に加えて、クロム酸亜鉛、酸化鉄、マイカ、シリカ、酸化チタンおよびジルコニアから選ばれた固体粉末の少なくとも1種を2～40モル%含有することを特徴とする請求項6、7、8、9または10に記載の永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、永久磁石およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石およびこの永久磁石を効率的かつ低コストに製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】希土類鉄系結合合金磁石、とくにNd（ネオジウム）-Fe（鉄）-B（硼素）系合金磁石は、磁気特性がすぐれ、かつ低コストであることから、OA機器や精密機器などの分野において広く使用されている。

【0003】しかるに、Nd-Fe-B系合金磁石は、鉄を主成分としていることから、空気中の水分や酸素の影響を受けて錆を発生しやすく、耐食性が劣り、耐久寿命が短いという致命的な欠点を有していた。

【0004】そこで、従来では、Nd-Fe-B系合金磁石の表面から水分などが侵入するのを遮断して、該合金磁石の耐食性を改良するために、前記合金磁石の表面にエポキシ系などの有機系樹脂を塗装被覆する方法およびニッケルなどの耐食性金属被膜を鍍金被覆する方法などが採用されていたが、これらの方法では、前記合金磁石と前記塗装被膜または鍍金被膜との密着性が悪く、機械的強度が劣ることから、磁石性能を十分に改良することができなかった。

【0005】かかる実情に鑑み、近年においてはNd-Fe-B系合金磁石の耐食性と機械的性質をあわせて改良する方法が数多くなされており、例えば①前記合金磁石の結晶粒間の空隙に、アマト油、ワックス、ワニス、水ガラス、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの封止剤を充填し、さらにこの磁石の表面に塗装やコーティングなどの表面処理を行うことにより耐食性を改良する方法（特開昭62-287004号公報）、②前記合金磁石の表面に有機チタンを付着させた後、不活性雰囲気中で熱処理することにより耐食性を改良する方法（特開昭63-168009号公報）、および③前記合金磁石の材料である合金粉末の表面に、水ガラスなどによりケイ素質被膜を形成し、次いでこの合金粉末を用いて磁石を成形することにより、粗大結晶粒の生成を防ぎ、プロセスの簡素化を図ると共に、酸素分圧の高い雰囲気での使用を可能とする方法（特開平3-295204号公報）などが提案されている。

【0006】しかしながら、これらの方法で得られたNd-Fe-B系合金磁石（永久磁石）は、その機械的性質こそ改良されているものの、耐食性についてはいまだに不十分であり、しかもとくに上記①および③法では、大型の装置を必要とし、工程の複雑化を招くために磁石のコスト低減を図れないという問題を包含していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上述した従来の永久磁石が有する問題点を解決するために検討した結果、達成されたものである。

【0008】したがって、この発明の目的は、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石およびこの永久磁石を効率的かつ低コストに製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、この発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したことを特徴とする。

【0010】また、この発明の永久磁石の製造方法は、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種との混合物に、酸性水を加えて攪拌し、加水分解および重縮合せしめて形成したゲル中に、Nd-Fe-B系合金磁石を浸漬して引き上げた後、熱硬化処理することにより、前記Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成することを特徴とする。

【0011】

【作用】この発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したため、Nd-Fe-B系合金磁石のすぐれた磁気特性を保持したまま、有機変性シリカ系被膜により水分や酸素の侵入を十分に防止してすぐれた耐食性を発揮し、磁石の長寿命化を実現することができる。

【0012】また、この発明の永久磁石の製造方法によれば、従来の塗装や鍍金などの面倒な工程を必要とせず、磁石をゲル中にディッピング後熱硬化処理するという簡便な工程により、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石を効率的かつ低コストに製造することができる。

【0013】

【実施例】以下、図面を参照しつつ、この発明の永久磁石およびその製造方法の実施例について具体的に説明する。

【0014】図1はこの発明の永久磁石の一例を示す断面説明図、図2はこの発明の永久磁石の製造方法を示す工程概略図である。

【0015】図1に示した実施例において、この発明の永久磁石1は、Nd-Fe-B系合金磁石2と、その表面に形成した有機変性シリカ系被膜3とからなる。

【0016】この発明でいうNd-Fe-B系合金磁石2とは、少なくともネオジウム、鉄および硼素を含む磁石を意味し、これら成分以外にも、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ホルミウムおよびテレビウムから選ばれた希土類元素、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル

およびタングステンから選ばれた金属元素を所望に応じて少量含有することができる。

【0017】このNd-Fe-B系合金磁石における各成分の割合は、通常ネオジウムが5～15モル%、鉄が70～90モル%、硼素が2～10モル%の範囲にあることが好適である。

【0018】なお、Nd-Fe-B系合金磁石2は、通常公知の方法により製造することができ、例えば所定割合のネオジウム、鉄、硼素および他の金属からなる原料を準備し、この混合物を高真空下、高周波加熱などの手段で鑄造し、得られたインゴットを解砕、粗粉碎して合金粉末となす。次に、前記合金粉末をジェットミルなどを用いて微粉碎し、この微粉末を磁場中で成形した成形体を、焼成炉内で高真空、高温下に焼結することにより、所望のNd-Fe-B系合金磁石を得ることができる。

【0019】また、有機変性シリカ系被膜3は、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種、とくに好ましくはメタクリレート系前駆物質とから形成された硬化被膜であり、その膜厚は、0.1～500μm、とくに0.1～50μmの範囲にある。

【0020】そして、有機変性シリカ系被膜3は、上記シリカ系前駆物質成分30～70モル%と、上記有機系前駆物質成分30～70モル%とからなる硬化被膜であることがとくに望ましい。

【0021】ここで、上記シリカ系前駆物質成分の具体例としては、テトラエチルオルソシリケートなどが挙げられる。

【0022】また、上記有機系前駆物質成分におけるメタクリレート系前駆物質の具体例としては、オルガノモディファイドアルコキシド、3-メタクリルオキシチルトリメトキシシラン(MPMS)などが、エポキシ系前駆物質の具体例としては、3-グリシルオキシアロピルトリメトキシシラン(GPMS)などが、ビニル系前駆物質の具体例としては、ビニルトリエトキシシラン(VES)などが、それぞれ挙げられる。

【0023】このように、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に有機変性シリカ系被膜を形成してなるこの発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石のすぐれた磁気特性を保持したまま、有機変性シリカ系被膜により水分や酸素の侵入を十分に防止してすぐれた耐食性を発揮し、磁石の長寿命化を実現することができ、OA機器や精密機器などの用途にきわめて有用である。

【0024】次に、図2にしたがって、この発明の永久磁石の製造方法の一具体例について詳述する。

【0025】この発明の製造方法においては、上記有機変性シリカ系被膜3の形成方法として、被膜の沈着が容易に可能なゾルーゲル法が採用される。

【0026】すなわち、まずシリカ系前駆物質と有機系

前駆物質とからなるゾルは、シリカ系前駆物質と有機系前駆物質を所望の割合で混合した混合物をゾル形成のオルモシルとして用い、これに塩酸、硝酸、硫酸などの酸性水を加え、十分に攪拌して、加水分解および重縮合を生起せしめることにより、容易に形成することができる。

【0027】ここで、ゲルの形成に際しては、シリカ系前駆物質成分／有機系前駆物質成分の割合を、30～70モル％、30～70モル％、好ましくは30～50モル％／50～70モル％とするのが望ましく、シリカ系前駆物質成分が30モル％以下ではゾルが2相に分離してしまう。また50モル％以上ではゾルが短期間でゲル化してしまうため好ましくない。

【0028】次に、上記で得られたゲルを任意のディップコーティング装置に入れ、ゲル中にNd-Fe-B系合金磁石を所望時間浸漬（ディッピング）して引き上げた後、これをオープンなどの熱処理装置に入れ、100～200℃程度の温度で、5～15時間熱硬化処理を行うことにより、膜厚が均一な有機変性シリカ系被膜を形成することができる。

【0029】なお、上記ゲルの濃度および／またはNd-Fe-B系合金磁石の引き上げ速度を適切に制御することにより、形成される有機変性シリカ系被膜の膜厚を0.1～500μmの範囲に調節することが望ましい。

【0030】また、ゲルに水分が多く含まれる場合には、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に形成したゲル被膜の熱硬化処理に先立ち、赤外線照射または真空加熱により、前記ゲル被膜から水分を除去することが望ましい。

【0031】さらに、シリカ系前駆物質成分および有機系前駆物質成分からなるゲルに対し、クロム酸亜鉛、酸化鉄、マイカ、シリカ、酸化チタンおよびジルコニアから選ばれた固体粉末の少なくとも1種を2～40モル％添加することによって、有機変性シリカ系被膜の機械的性質を一層すぐれたものにすることができる。なお、この場合には、ゲルに固体粉末を添加した後、超音波処理などを施すことにより、固体粉末のゲルに対する分散性を促進させることが望ましい。

【0032】かくして、上記したこの発明の永久磁石の製造方法によれば、従来の塗装や鍍金などの面倒な工程を必要とせず、磁石をゲル中にディッピング後熱硬化処理するという簡便な工程により、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石を効率的かつ低コストに製造することができる。

【0033】以下に、試験例を挙げて、この発明の構成および効果をさらに詳述する。

【0034】＜試験例＞

(1) Nd-Fe-B系合金磁石の準備

Nd-Fe-B系合金磁石として、ネオジウム5～15モル％、鉄70～90モル％、硼素2～10モル％の割

合からなる3mm×10mm×50mmの立体的形状のものを準備した。

【0035】(2) ゾルの調整

テトラエチルオルソシリケート13.44mlおよびオルガノモディファイドアルコキシド34.50mlを5分間予備混合し、これに35％塩酸0.60mlと水6.0mlを加えて十分に混合した。混合開始後1分間で混合物は透明になり、急速に発熱した。さらに約20分間混合を続けることにより、透明なゾルが得られた。

【0036】(3) ディップコーティング

ディップコート装置に上記ゾルを入れ、ホルダーに取付けたNd-Fe-B系合金磁石をゾルに浸漬してから、9cm/分の速度で引き上げた。

【0037】(4) 熱硬化処理

ゾルから引き上げた後、有機変性シリカ系被膜はすぐに硬化を開始するが、まず120℃で3時間真空加熱処理を行ない、水分を蒸発させた後、160℃の熱オープン中で10時間熱硬化処理を行ったところ、膜厚10μmの均一なシリカ-メタクリレート系硬化被膜を形成することができた。……本永久磁石をサンプルAとする。

【0038】なお、比較のために、上記と同様のNd-Fe-B系合金磁石の表面に、通常の鍍金法により膜厚10μmのニッケル被膜を形成した。……本永久磁石をサンプルBとする。

【0039】さらに、上記と同様のNd-Fe-B系合金磁石の表面に、通常のコーティング法により膜厚20μmのエポキシ樹脂被膜を形成した。……本永久磁石をサンプルCとする。

【0040】(4) 耐食性の評価

上記で得た3種類の永久磁石について、下記条件による耐食性試験を行い、その評価結果を表1に示した。

【0041】①熱衝撃試験

室温-(5min)→40℃(1hrキープ)-(5min)→120℃(1hrキープ)-(5min)→室温

でこれを500サイクルし、結果を下記の基準で判定。

【0042】○ 表面の割れ、腐食全くなし

× 表面の割れなし、ただし腐食が多少進行。

【0043】②高湿度試験

80℃、湿度95％、500hr

し、結果を下記の基準で判定。

【0044】○ 表面の割れ、腐食全くなし

△ 表面の割れなし、ただし腐食がいくらか進行

× 表面全体に亘る割れがあり、腐食域も発生。

【0045】③高温試験

120℃で1000hr

し、結果を下記の基準で判定。

【0046】○ 表面の割れ、腐食全くなし

④塩水噴霧試験

5重量％食塩水

35℃, 48hr

(ASTM B-117に準拠)

し、結果を下記の基準で判定。

【0047】○ 表面の割れ、腐食全くなし

× 表面全体に亘る割れがあり、腐食域も発生。

【0048】

【表1】

サンプル№	A	B	C
熱衝撃試験	○	×	○
高湿度試験	○	△	×
高温試験	○	○	○
塩水噴霧試験	○	×	×
総合評価	○	×	×

表1の結果から明らかなように、この発明の永久磁石Aは、従来の永久磁石BまたはCに比較して、耐食性がき

わめてすぐれている。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したため、Nd-Fe-B系合金磁石のすぐれた磁気特性を保持したまま、有機変性シリカ系被膜により水分や酸素の侵入を十分に防止してすぐれた耐食性を発揮し、磁石の長寿命化を実現することができる。

- 10 【0050】また、この発明の永久磁石の製造方法によれば、従来の塗装や鍍金などの面倒な工程を必要とせず、磁石をゲル中にディッピング後熱硬化処理するという簡便な工程により、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石を効率的かつ低コストに製造することができる。

【図面の簡単な説明】

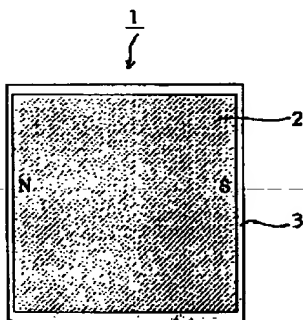
【図1】図1はこの発明の永久磁石の一例を示す断面説明図である。

- 20 【図2】図2はこの発明の永久磁石の製造方法を示す工程概略図である。

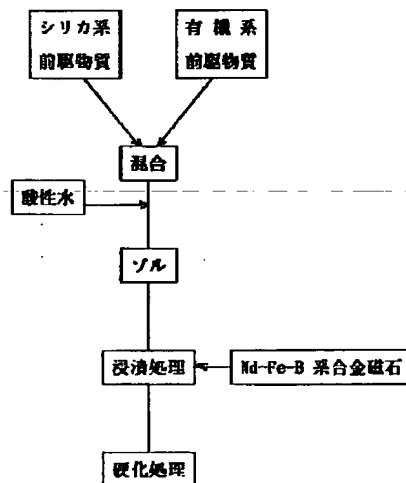
【符号の説明】

- 1 永久磁石
2 Nd-Fe-B系合金磁石
3 有機変性シリカ系被膜

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成7年5月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】永久磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有

機変性シリカ系被膜を形成したことを特徴とする永久磁石。

【請求項2】 有機変性シリカ系被膜の膜厚が、0.1～500 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の永久磁石。

【請求項3】 有機変性シリカ系被膜が、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種とから形成された硬化被膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の永久磁石。

【請求項4】 有機変性シリカ系被膜が、シリカ系前駆物質成分30～70モル%と、有機系前駆物質成分30～70モル%とからなることを特徴とする請求項1、2または3に記載の永久磁石。

【請求項5】 有機変性シリカ系被膜が、シリカーメタクリレート系硬化被膜からなることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の永久磁石。

【請求項6】 シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種との混合物に、酸性水を加えて攪拌し、加水分解および重縮合せしめて形成したゾル中に、Nd-Fe-B系合金磁石を浸漬して引き上げた後、熱硬化処理することにより、前記Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項7】 ゾルの濃度および/またはNd-Fe-B系合金磁石の引き上げ速度を制御することにより、形成される有機変性シリカ系被膜の膜厚を0.1～500 μ mの範囲に調節することを特徴とする請求項6に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項8】 ゾルを、シリカ系前駆物質成分30～70モル%と、有機系前駆物質成分30～70モル重量%との混合物を用いて形成することを特徴とする請求項6または7に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項9】 ゾルを、シリカ系前駆物質成分と、有機メタクリレート系前駆物質との混合物から形成することを特徴とする請求項6、7または8に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項10】 Nd-Fe-B系合金磁石の表面に形成したゾル被膜の熱硬化処理に先立ち、赤外線照射または真空加熱により、前記ゾル被膜から水分を除去することを特徴とする請求項6、7、8または9に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項11】 ゾルが、シリカ系前駆物質成分および有機系前駆物質成分の混合物に加えて、クロム酸亜鉛、酸化鉄、マイカ、シリカ、酸化チタンおよびジルコニアから選ばれた固体粉末の少なくとも1種を2～40モル%含有することを特徴とする請求項6、7、8、9または10に記載の永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、永久磁石およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石およびこの永久磁石を効率的かつ低コストに製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】希土類鉄系焼結合金磁石、とくにNd（ネオジウム）-Fe（鉄）-B（硼素）系合金磁石は、磁気特性がすぐれ、かつ低コストであることから、OA機器や精密機器などの分野において広く使用されている。

【0003】しかるに、Nd-Fe-B系合金磁石は、鉄を主成分としていることから、空気中の水分や酸素の影響を受けて錆を発生しやすく、耐食性が劣り、耐久寿命が短いという致命的な欠点を有していた。

【0004】そこで、従来では、Nd-Fe-B系合金磁石の表面から水分などが侵入するのを遮断して、該合金磁石の耐食性を改良するために、前記合金磁石の表面にエポキシ系などの有機系樹脂を塗装被覆する方法およびニッケルなどの耐食性金属被膜を鍍金被覆する方法などが採用されていたが、これらの方法では、前記合金磁石と前記塗装被膜または鍍金被膜との密着性が悪く、機械的強度が劣ることから、磁石性能を十分に改良することができなかった。

【0005】かかる実情に鑑み、近年においてはNd-Fe-B系合金磁石の耐食性と機械的性質をあわせて改良する方法が数多くなされており、例えば①前記合金磁石の結晶粒間の空隙に、アマニ油、ワックス、ワニス、水ガラス、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの封止剤を充填し、さらにこの磁石の表面に塗装やコーティングなどの表面処理を行うことにより耐食性を改良する方法（特開昭62-287004号公報）、②前記合金磁石の表面に有機チタンを付着させた後、不活性雰囲気中で熱処理することにより耐食性を改良する方法（特開昭63-168009号公報）、および③前記合金磁石の材料である合金粉末の表面に、水ガラスなどによりケイ素質被膜を形成し、次いでこの合金粉末を用いて磁石を成形することにより、粗大結晶粒の生成を防ぎ、プロセスの簡素化を図ると共に、酸素分圧の高い雰囲気での使用を可能とする方法（特開平3-295204号公報）などが提案されている。

【0006】しかしながら、これらの方法で得られたNd-Fe-B系合金磁石（永久磁石）は、その機械的性質こそ改良されているものの、耐食性についてはいまだに不十分であり、しかもとくに上記①および③法では、大型の装置を必要とし、工程の複雑化を招くために磁石のコスト低減を図れないという問題を包含していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上述した

従来の永久磁石が有する問題点を解決するために検討した結果、達成されたものである。

【0008】したがって、この発明の目的は、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石およびこの永久磁石を効率的かつ低コストに製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、この発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したことを特徴とする。

【0010】また、この発明の永久磁石の製造方法は、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種との混合物に、酸性水を加えて攪拌し、加水分解および重縮合せしめて形成したゾル中に、Nd-Fe-B系合金磁石を浸漬して引き上げた後、熱硬化処理することにより、前記Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成することを特徴とする。

【0011】

【作用】この発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したため、Nd-Fe-B系合金磁石のすぐれた磁気特性を保持したまま、有機変性シリカ系被膜により水分や酸素の侵入を十分に防止してすぐれた耐食性を発揮し、磁石の長寿命化を実現することができる。

【0012】また、この発明の永久磁石の製造方法によれば、従来の塗装や鍍金などの面倒な工程を必要とせず、磁石をゾル中にディッピング後熱硬化処理するという簡便な工程により、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石を効率的かつ低コストに製造することができる。

【0013】

【実施例】以下、図面を参照しつつ、この発明の永久磁石およびその製造方法の実施例について具体的に説明する。

【0014】図1はこの発明の永久磁石の一例を示す断面説明図、図2はこの発明の永久磁石の製造方法を示す工程概略図である。

【0015】図1に示した実施例において、この発明の永久磁石1は、Nd-Fe-B系合金磁石2と、その表面に形成した有機変性シリカ系被膜3とからなる。

【0016】この発明でいうNd-Fe-B系合金磁石2とは、少なくともネオジウム、鉄および硼素を含む磁石を意味し、これら成分以外にも、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ホルミウムおよびテレビウムから選ばれた希土類元素、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタルおよびタングステンから選ばれた金属元素を所望に応じ

て少量含有することができる。

【0017】このNd-Fe-B系合金磁石における各成分の割合は、通常ネオジウムが5~15モル%、鉄が70~90モル%、硼素が2~10モル%の範囲にあることが好適である。

【0018】なお、Nd-Fe-B系合金磁石2は、通常公知の方法により製造することができ、例えば所定割合のネオジウム、鉄、硼素および他の金属からなる原料を準備し、この混合物を高真空下、高周波加熱などの手段で鍛造し、得られたインゴットを解砕、粗粉砕して合金粉末となす。次に、前記合金粉末をジェットミルなどを用いて微粉砕し、この微粉末を磁場中で成形した成形体を、焼成炉内で高真空、高温下に焼結することにより、所望のNd-Fe-B系合金磁石を得ることができる。

【0019】また、有機変性シリカ系被膜3は、シリカ系前駆物質と、メタクリレート系、エポキシ系およびビニル系から選ばれた有機系前駆物質の少なくとも1種、とくに好ましくはメタクリレート系前駆物質とから形成された硬化被膜であり、その膜厚は、0.1~500μm、とくに0.1~50μmの範囲にある。

【0020】そして、有機変性シリカ系被膜3は、上記シリカ系前駆物質成分30~70モル%と、上記有機系前駆物質成分30~70モル%とからなる硬化被膜であることがとくに望ましい。

【0021】ここで、上記シリカ系前駆物質成分の具体例としては、テトラエチルオルソシリケートなどが挙げられる。

【0022】また、上記有機系前駆物質成分におけるメタクリレート系前駆物質の具体例としては、オルガノモディファイドアルコキシド、3-メタクリルオキシビルトリメトキシシラン(MPMS)などが、エポキシ系前駆物質の具体例としては、3-グリシロキシプロピルトリメトキシシラン(GPMS)などが、ビニル系前駆物質の具体例としては、ビニルトリエトキシシラン(VES)などが、それぞれ挙げられる。

【0023】このように、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に有機変性シリカ系被膜を形成してなるこの発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石のすぐれた磁気特性を保持したまま、有機変性シリカ系被膜により水分や酸素の侵入を十分に防止してすぐれた耐食性を発揮し、磁石の長寿命化を実現することができ、OA機器や精密機器などの用途にきわめて有用である。

【0024】次に、図2にしたがって、この発明の永久磁石の製造方法の一具体例について詳述する。

【0025】この発明の製造方法においては、上記有機変性シリカ系被膜3の形成方法として、被膜の沈着が容易に可能なゾルーゲル法が採用される。

【0026】すなわち、まずシリカ系前駆物質と有機系前駆物質とからなるゾルは、シリカ系前駆物質と有機系

前駆物質を所望の割合で混合した混合物をゾル形成のオルモシルとして用い、これに塩酸、硝酸、硫酸などの酸性水を加え、十分に攪拌して、加水分解および重縮合を生起せしめることにより、容易に形成することができる。

【0027】ここで、ゾルの形成に際しては、シリカ系前駆物質成分/有機系前駆物質成分の割合を、30~70モル%/30~70モル%、好ましくは30~50モル%/50~70モル%とするのが望ましく、シリカ系前駆物質成分が30モル%以下ではゾルが2相に分離してしまう。また70モル%以上ではゾルが短期間でゲル化してしまうため好ましくない。

【0028】次に、上記で得られたゾルを任意のディップコーティング装置に入れ、ゾル中にNd-Fe-B系合金磁石を所望時間浸漬（ディッピング）して引き上げた後、これをオープンなどの熱処理装置に入れ、100~200℃程度の温度で、5~15時間熱硬化処理を行うことにより、膜厚が均一な有機変性シリカ系被膜を形成することができる。

【0029】なお、上記ゾルの濃度および/またはNd-Fe-B系合金磁石の引き上げ速度を適切に制御することにより、形成される有機変性シリカ系被膜の膜厚を0.1~500μmの範囲に調節することが望ましい。

【0030】また、ゾルに水分が多く含まれる場合には、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に形成したゾル被膜の熱硬化処理に先立ち、赤外線照射または真空加熱により、前記ゾル被膜から水分を除去することが望ましい。

【0031】さらに、シリカ系前駆物質成分および有機系前駆物質成分からなるゾルに対し、クロム酸亜鉛、酸化鉄、マイカ、シリカ、酸化チタンおよびジルコニアから選ばれた固体粉末の少なくとも1種を2~40モル%添加することによって、有機変性シリカ系被膜の機械的性質を一層すぐれたものにすることができる。なお、この場合には、ゾルに固体粉末を添加した後、超音波処理などを施すことにより、固体粉末のゾルに対する分散性を促進させることが望ましい。

【0032】かくして、上記したこの発明の永久磁石の製造方法によれば、従来の塗装や鍍金などの面倒な工程を必要とせず、磁石をゾル中にディッピング後熱硬化処理するという簡便な工程により、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石を効率的かつ低コストに製造することができる。

【0033】以下に、試験例を挙げて、この発明の構成および効果をさらに詳述する。

【0034】＜試験例＞

(1) Nd-Fe-B系合金磁石の準備

Nd-Fe-B系合金磁石として、ネオジウム5~15モル%、鉄70~90モル%、硼素2~10モル%の割合からなる3mm×10mm×50mmの立方体形状のものを

準備した。

【0035】(2) ゾルの調整

テトラエチルオルソシリケート13.44mlおよびオルガノモディファイドアルコキシド34.50mlを5分間予備混合し、これに35%塩酸0.60mlと水6.0mlを加えて十分に混合した。混合開始後1分間で混合物は透明になり、急速に発熱した。さらに約20分間混合を続けることにより、透明なゾルが得られた。

【0036】(3) ディップコーティング

ディップコート装置に上記ゾルを入れ、ホルダーに取付けたNd-Fe-B系合金磁石をゾルに浸漬してから、9cm/分の速度で引き上げた。

【0037】(4) 熱硬化処理

ゾルから引き上げた後、有機変性シリカ系被膜はすぐに硬化を開始するが、まず120℃で3時間真空加熱処理を行ない、水分を蒸発させた後、160℃の熱オープン中で10時間熱硬化処理を行ったところ、膜厚10μmの均一なシリカ-メタクリレート系硬化被膜を形成することができた。……本永久磁石をサンプルAとする。

【0038】なお、比較のために、上記と同様のNd-Fe-B系合金磁石の表面に、通常の鍍金法により膜厚10μmのニッケル被膜を形成した。……本永久磁石をサンプルBとする。

【0039】さらに、上記と同様のNd-Fe-B系合金磁石の表面に、通常のコーティング法により膜厚20μmのエポキシ樹脂被膜を形成した。……本永久磁石をサンプルCとする。

【0040】(4) 耐食性の評価

上記で得た3種類の永久磁石について、下記条件による耐食性試験を行い、その評価結果を表1に示した。

【0041】①熱衝撃試験

室温-(5min)→40℃(1hrキープ)-(5min)→120℃(1hrキープ)-(5min)→室温

でこれを500サイクルし、結果を下記の基準で判定。

- 表面の割れ、腐食全くなし
- × 表面の割れなし、ただし腐食が多少進行。

【0042】②高湿度試験

80℃、湿度95%、500hrで高湿度試験し、結果を下記の基準で判定。

- 表面の割れ、腐食全くなし
- △ 表面の割れなし、ただし腐食がいくらか進行
- × 表面全体に亘る割れがあり、腐食域も発生。

【0043】③高温度試験

120℃で1000hr高温度試験し、結果を下記の基準で判定。

- 表面の割れ、腐食全くなし

【0044】④塩水噴霧試験

5重量%食塩水を用い、35℃、48hrの条件で、ASTM B-117に準拠して試験し、結果を下記の基

準で判定。

○ 表面の割れ、腐食全くなし

× 表面全体に亘る割れがあり、腐食域も発生。

【0045】

【表1】

サンプルNo.	A	B	C
熱衝撃試験	○	×	○
高湿度試験	○	△	×
高温試験	○	○	○
塩水噴霧試験	○	×	×
合 評 価	○	×	×

表1の結果から明らかなように、この発明の永久磁石Aは、従来の永久磁石BまたはCに比較して、耐食性がき

わめてすぐれている。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の永久磁石は、Nd-Fe-B系合金磁石の表面に、有機変性シリカ系被膜を形成したため、Nd-Fe-B系合金磁石のすぐれた磁気特性を保持したまま、有機変性シリカ系被膜により水分や酸素の侵入を十分に防止してすぐれた耐食性を発揮し、磁石の長寿命化を実現することができる。

【0047】また、この発明の永久磁石の製造方法によれば、従来の塗装や鍍金などの面倒な工程を必要とせず、磁石をゾル中にディッピング後熱硬化処理するという簡便な工程により、磁気特性および耐食性にすぐれた永久磁石を効率的かつ低コストに製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はこの発明の永久磁石の一例を示す断面説明図である。

【図2】図2はこの発明の永久磁石の製造方法を示す工程概略図である。

【符号の説明】

- 1 永久磁石
- 2 Nd-Fe-B系合金磁石
- 3 有機変性シリカ系被膜